Zur Kenntnis isomerer Hydrazone.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität
zu Erlangen

vorgelegt von

Tsung - siang Chow
aus Chentu
in der Provinz Szetchuan in China.

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Mai 1929.

Erlangen

Druck der Buch- und Akzidenzdruckerei Höfer & Limmert
1929.

29:214

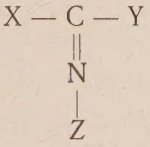
Referent: Geheimrat Prof. Dr. M. Busch
Dekan: Prof. Dr. R. Reiger

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

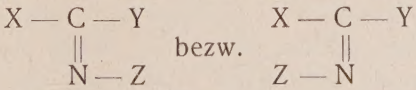
Theoretischer Teil.

Die Lehre von der geometrischen Isomerie solcher Verbindungen, die eine Kohlenstoff- Stickstoff- Doppelbindung enthalten, wurde von Hantzsch[1]) und Werner im Jahre 1890 begründet.

Die Ursache für das Auftreten von Isomeren bei der C = N-Bindung hat man in den Anziehungskräften, die die anderen Gruppen des Moleküls aufeinander ausüben, gesucht. Wird ein Molekül durch folgende Formel dargestellt:



— vorausgesetzt, daß X und Y ungleiche Komponenten darstellen — so kann man erwarten, daß Z bestrebt ist, sich X oder Y zu nähern. Sollte die Anziehungskraft X bezw. Y auf Z stark überwiegen, so hat man wahrscheinlich nur eine Form zu erwarten. Wenn hingegen Z sowohl in der Nähe von X als auch von Y eine nicht zu ungünstige Stellung einnehmen kann, so ist das Auftreten von Isomeren möglich:



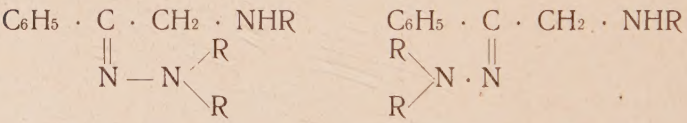
Nach Hantzsch und Werner konnte man 6 Klassen von Isomeren der C = N-Bindung ableiten:

1. Aldoxime
2. Ketoxime

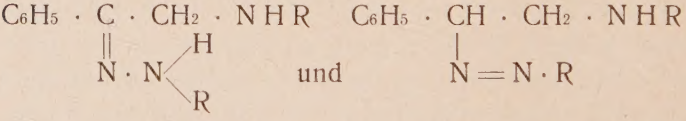
1) Hantzsch u. Werner, B. 23 17 (1890).

3. Hydrazone
4. Anilide
5. Semicarbazone, Thiosemicarbazone
6. Chlorimide und andere Verbindungen.

Die Konfigurationsbestimmung der Oxime konnte durchgeführt werden; bei den Hydrazonen hingegen, die wenig zu Umsetzungen neigen, konnte längere Zeit kein ganz sicherer Beweis für die Raumisomerie erbracht werden. Daß die Verschiedenheit isomerer Hydrazone tatsächlich auf geometrischer Isomerie und nicht auf Tautomerie beruht, hat M. Busch[1]) zunächst bei den Hydrazonen von Dithiokohlensäureester, sowie bei Hydrazonen[2]) von Phenacylaminen bewiesen, vor allem aber dadurch, daß er (mit Wilh. Schmitt[3]) sekundäre Hydrazine mit Phenacylaminen in Reaktion brachte und zwei Isomere isolierte:



Eine Tautomerie, wie sie bei primären Hydrazonen von Phenacylaminen:



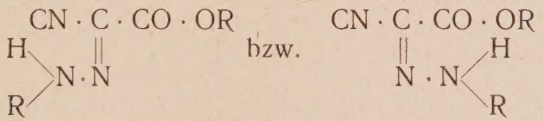
noch denkbar gewesen wäre, ist in diesem Falle ganz ausgeschlossen, da erfahrungsgemäß unter den hier in Betracht kommenden Bedingungen eine Arylgruppe nicht wandert. Somit ist gerade durch die Existenz von 2 Isomeren sekundärer Hydrazone der entgültige Beweis für die Raumisomerie der Hydrazone im allgemeinen geliefert.

---

1) Busch, Ber. 34, 1119. Ber. 45,73.
2) Busch, Friedenberger u. Tischbein, Ber. 57, 1783.
3) Diss. Erlangen 1927.

Bei der Untersuchung sekundärer Hydrazone von Phenacylaminen wurde von Busch und Wesely[1]) die interessante Entdeckung gemacht, daß in einzelnen Fällen drei Isomere entstanden. Da die höchstschmelzende Form sich in geeigneten Lösungsmitteln in die beiden niedriger schmelzenden Isomeren zerlegen und wiederum aus ihnen aufbauen läßt, so liegt hier eine Racemform vor, wie man sie bisher nur bei optischen Isomeren kannte. Es war nun meine Aufgabe, an Hand der im hiesigen Institut gewonnenen Erfahrungen über die Bildung und das Verhalten solch racemischer Hydrazonformen zu prüfen, ob auch bei anderen Hydrazonen racemische Formen auftreten und evtl. festzustellen, welche Sonderheit im Aufbau des Hydrazonmoleküls die fragliche Erscheinung veranlassen oder begünstigen. Naturgemäß habe ich zunächst solche Hydrazone für meine Versuche gewählt, bei denen die Existenz von 2 Isomeren bereits sichergestellt war.

Hydrazone des Cyanessigsäureäthyl (bzw. methyl) esters.



Krückeberg[2]) hat durch Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Cyanessigäthylester die entsprechenden Hydrazone dargestellt. Bei dem Versuch, die gleichen Produkte unter Verwendung eines nach Noyes[3]) dargestellten Cyanessigäthylesters zu erhalten, kam ich zu Hydrazonen, die andere Eigenschaften zeigten wie die von Krückeberg beschriebenen. Auch die Analysen wiesen auf andere Zusammensetzung hin. Aufklärung fand diese Differenz schließlich darin, daß der nach Noyes bereitete Cyanessigester nicht, wie dieser Autor angibt, der Aethyl- sondern der Methylester der Cyan-

1) Busch und Wesely, Z. f. angew. Chem. 1927, 996.
2) J. pr. Ch. 49, 321.
3) Am. Soc. 26, 1545; (Vanino, Präp. Chemie, Beilstein).

essigsäure ist. Bei der Darstellung des Cyanessigesters nach Noyes aus Chlor-essigäthylester und Cyankalium in Methylalkohol findet also eine Umesterung statt, die indessen nicht ganz quantitativ verläuft, da auch geringe Mengen des Aethylesters erhalten wurden. Dieser Reaktionsverlauf ist Noyes entgangen, wohl deshalb, weil die Siedepunkte der beiden Ester ziemlich nahe beieinanderliegen: Cyanessigäthylester S. P. 206—207°; Cyanessigmethylester 200—201°[1]).

Es wurden nunmehr sowohl mit reinem Cyanessigäthylester (Kahlbaum) als auch mit dem entsprechenden Methylester Phenyl- und p-Tolylhydrazone (nach Krückeberg) hergestellt, wobei in jedem Falle 2 isomere Hydrazone erhalten wurden, die hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Ausbeute mit den von Krückeberg beschriebenen übereinstimmen. Nachdem ich eine dritte Form nicht vorfand, galt es festzustellen, ob aus gleichen Gewichtsmengen zweier isomerer Hydrazone durch geeignete Behandlung die dritte Form zu erhalten war. Zu diesem Zwecke wurden die entsprechenden Hydrazongemische (1 : 1) entweder der Schmelze unterworfen — mit und ohne Naphtalin — oder in Solventien zur Lösung gebracht, die für beide Hydrazonformen nahezu gleiche Löslichkeit zeigen, z. B. Alkohol, Benzol. Indessen konnte in der erstarrten Schmelze nur eine Anreicherung an der stabilen β-Form konstatiert werden, was auf eine Umwandlung der α- in die β-Form hindeutete, während aus der Alkohollösung beim langsamen Verdunsten zunächst die β-Form, aus Benzollösung die α-Form und dann ein Gemisch beider Isomeren abgeschieden wurde, jedoch konnte in keinem Fall eine Racemform nachgewiesen werden. Somit lieferten die Versuche bei den isomeren Phenyl- und p-Tolylhydrazonen des Cyanessigäthyl- und methylesters hinsichtlich der Racembildung ein negatives Ergebnis.

---

1) Walden, Ph. Ch. 46; 142 u. 175.

Hydrazone des Acetessigesters.

$CH_3 \cdot C(=N \cdot NR_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$ $\quad$ $CH_3 \cdot C(=N \cdot R_2N) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$

Es wurde nunmehr das Verhalten des Acetessigesters gegen as. sekundäre Hydrazine einer eingehenden Prüfung unterzogen, um festzustellen, ob etwa hier drei isomere Hydrazonformen auftreten. Die im folgenden beschriebenen Hydrazone sind bisher nicht bekannt. Der Einfachheit halber wurde die jeweils erhaltene leicht lösliche Modifikation als β-Form, die schwerer lösliche als α-Form bezeichnet.

Die Kondensation des Acetessigesters mit Benzylphenylhydrazin zu dem entsprechenden Hydrazon vollzieht sich bereits in der Kälte und zwar wurden zwei isomere Formen erhalten, deren Trennung mittels Petroläther leicht durchführbar war; da die hochschmelzende α-Form in dem genannten Lösungsmittel sehr schwer löslich ist, während die β-Form in Lösung geht. Die Gesamtausbeute der Hydrazone war fast quantitativ (bis 85%); das Verhältnis der Ausbeuten an beiden Formen war wesentlich bedingt durch die Einwirkungsdauer bei der Reaktion, und zwar liegt das Optimum für die labile, stets in geringer Menge erhaltene α-Form bei 5 Stunden mit 15% neben 64% β-Form. Läßt man die Reaktionskomponenten länger als 6 Stunden aufeinander einwirken, so wird das zunächst gebildete α-Hydrazon langsam in β-Hydrazon umgelagert; ein Vorgang, der bei 36 stündigem Stehen nahezu vollständig ist. Der Schmelzpunkt des α-Hydrazons liegt bei 96°, der der β-Form bei 60°. Die schwer lösliche α-Form ist so labil, daß sie nicht nur durch hohe Temperaturen — die Umwandlung setzt schon etwa 20—30° unterhalb des Schmelzpunktes ein — oder Kochen in Alkohol, sondern schon bei gewöhnlicher Temperatur in Petroläther oder noch schneller in Benzol in die β-Modifikation umgelagert wurde. Die so leicht

erfolgende Umlagerung in indifferenten Lösungsmitteln ist ganz merkwürdig. Indessen konnte eine Umwandlung der β- in die α-Modifikation weder mit Schwefelwasserstoff, noch mit Eisessig, noch mit Salzsäure erzielt werden, ein Beweis für den stabilen Charakter dieser Form.

Alle Versuche, die beiden isomeren Benzylphenylhydrazone des Acetessigesters zu einem Racem zu vereinigen, führten zu einem negativen Resultat.

Bei der bei gewöhnlicher Temperatur verlaufenden Kondensation des Acetessigesters mit Phenyl-p-Chlorbenzylhydrazin konnte nur eine Hydrazonform isoliert werden, die wegen ihrer Leichtlöslichkeit in Petroläther, der Stabilität bei Schmelztemperatur, gegen Schwefelwasserstoff, Eisessig und Salzsäure in alkoholischer Lösung als β-Modifikation anzusprechen ist; Schmelzpunkt 81°. Der Chlor-Substituent in para-Stellung des Benzylrestes scheint die andere Form sehr instabil zu machen.

In analoger Weise führte die Kondensation des Acetessigesters mit p-Bromphenylbenzylhydrazin auch nur zu einer Hydrazonform von stabilen Eigenschaften. Schmelzpunkt 87° aus Alkohol.

Bei dem Versuch, Hydrazone des Acetessigesters mit Phenyl-o-nitro-bezw. p-nitrobenzylhydrazin zu erhalten, zeigte sich, daß die Tendenz zur Hydrazonbildung durch die Nitrogruppe so stark herabgesetzt wird, daß weder nach wochenlangem Stehen, noch bei der Siedetemperatur der Lösung, noch bei Gegenwart von Eisessig eine Kondensation erzielt werden konnte.

Die bei den oben beschriebenen Versuchen angewandten kernsubstituierten Benzyl-phenylhydrazine wurden nach der von Lang[1]) angegebenen Methode dargestellt; es sei noch erwähnt, daß die Kondensation des Benzyl-p-Bromphenylhydrazin mit Benzaldehyd glatt verläuft.

1) Diss. Erlangen 1927.

Nachdem bei den oben dargestellten Hydrazonen des Acetessigesters nur in einem einzigen Fall (Benzylphenylhydrazon) ein Isomerenpaar erhalten wurde, aus dem aber auf keine Weise ein drittes Isomeres aufgebaut werden konnte, habe ich mich den

Hydrazonen des Acetessiganilids

zugewandt. Dabei konnte ich zunächst feststellen, daß sich Acetessigsäureanilid gegenüber den bisherigen Literaturangaben[1]) in viel einfacherer Weise und mit besserer Ausbeute (76%) gewinnen läßt, wenn man Anilin in den siedenden Acetessigester einfließen läßt. Diese Methode läßt sich jedoch nicht auf sekundäre Arylamine übertragen; so zeigte sich, daß Methylanilin, in einen Überschuß von siedendem Acetessigester eingetragen, Alkohol nicht abspaltet, der Ester also nicht zerlegt wird.

Das Phenylhydrazon des Acetessiganilids ist von Knorr und Reuter[2]) durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetessiganilid in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt worden. Die Versuche, bei diesem Hydrazon eine zweite Form zu isolieren, ergaben ein negatives Resultat.

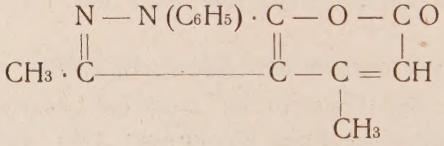
Die Kondensation des Benzylphenylhydrazins mit Acetessiganilid gestaltete sich etwas schwieriger als die des primären Hydrazins, führte aber auch nur zu einer Hydrazon-Modifikation vom Schmelzpunkt 112°, welche durch längeres Erhitzen auf die Schmelztemperatur unter reichlicher Ammoniakentwicklung in einen anderen Körper, der nicht näher untersucht wurde, umgewandelt wurde.

β-Ketonsäure-hydrazide von as. Diarylhydrazinen.

$R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NR_2$

1) Pfeiffer, J. pr, Ch. (2) 114, 56.
2) Knorr u. Reuter, Ber. 27 1169.

Bei der Einwirkung von primären aromatischen Hydrazinen auf Acetessigester in der Hitze erhält man je nach den Versuchsbedingungen 3-Methyl-l-phenyl-Pyrazolon [1]) oder die Stollesche Verbindung



Aus sekundären asym. Hydrazonen lassen sich dagegen nach der von mir bei der Darstellung des Acetessiganilids angewandten Methode die entsprechenden Hydrazide

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NR_2$$

sehr gut erhalten, und zwar verfährt man am besten so, daß man das Hydrazin allmählich in einen Überschuß von siedendem Acetessigester einträgt, wobei Ausbeuten bis zu 70% der Theorie erreicht wurden. Hatte man beide Komponenten zuvor gemischt und dann zum Sieden erhitzt, so bildeten sich neben den Hydraziden auch die entsprechenden Hydrazone.

Es wurden dargestellt: Acetylacetphenylbenzylhydrazid, Acetylacetphenyl-p-Chlorbenzylhydrazid, Acetylacetphenyl-o-Nitrobenzylhydrazid, Acetylacetphenyl-p-nitrobenzylhydrazid, Benzoylacetphenyl-p-Nitrobenzylhydrazid.

Diese β-Ketonsäurehydrazide sind durchweg gut kristallisierende Verbindungen; löslich in Chloroform, warmem Benzol und Alkohol; unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. In alkoholischer Lösung geben sie mit Ferrichlorid eine tiefrote Färbung (Enolreaktion) und entfärben Brom. In konzentrierter Schwefelsäure gelöst, geben sie mit oxydierenden Agentien wie Natriumnitrit und Ferrichlorid die Bülowsche[2]) Reaktion.

1) Knorr, B. 16. 2597. A. 238, 147.
2) Bülow, A. 236, 195.

Besonders erwähnt sei das Acetylacetphenyl-p-nitrobenzylhydrazid

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_2 \cdot C_6H_4\,NO_2 \end{matrix}$$

das merkwürdigerweise in 2 Formen erhalten wurde, mit den Schmelzpunkten 153° und 160°, die ein großes gegenseitiges Umwandlungsvermögen zeigen, wobei das jeweils angewandte Lösungsmittel eine große Rolle spielt. Ein Gemisch beider Formen, mit heißem Alkohol oder Benzol (ohne Petroläther) behandelt, liefert nur die Form 153°, während aus Benzol — Petroläther — letzterer in großem Überschuß — sowie aus Chloroform der Körper 160° erhalten wird. Außerdem konnte hier die interessante Erscheinung der Infizierbarkeit, die Liebermann[1]) bei den Zimtsäuren feststellte, beobachtet werden: der Körper 153° wurde schon durch Spuren (Staub) der höherschmelzenden Substanz — sogar in kristallisiertem Zustand — in diese umgewandelt. Infolgedessen bot die Reindarstellung der Form 153° einige Schwierigkeit. Eine ausführliche Darlegung dieser Verhältnisse erfolgt im praktischen Teil. Eine Verschiedenheit im Verhalten bei den beiden Formen 153° und 160°, die auf Keto-Enol-Tautomerie hindeutete, konnte durch geeignete Versuche — Prüfung der Bromaufnahmefähigkeit u. a. — nicht festgestellt werden, sodaß die hier vorliegende Erscheinung wohl als Dimorphie zu deuten ist.

Hydrazone von Acetessigsäurehydraziden mit Mono- und Diarylhydrazinen.

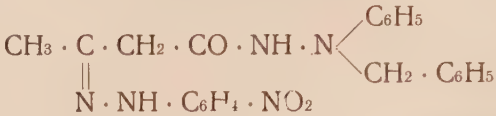
$$CH_3 \cdot \underset{\underset{N \cdot NR_2}{\|}}{C} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NR_2$$

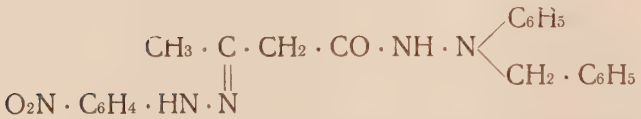
Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin, p-Bromphenylhydrazin und Benzylphenylhydrazin auf Acetylacetphenylbenzylhydrazid wurden nur Öle erhalten.

---

1) Liebermann, Bd. 42, 1027.

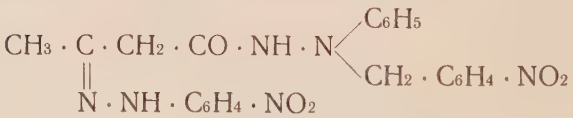
Die Kondensation des p-Nitrophenylhydrazins mit Acetylacetphenylbenzylhydrazid vollzieht sich in alkoholischer Lösung sehr leicht und fast quantitativ und führt zu einem Gemisch von zwei Isomeren:





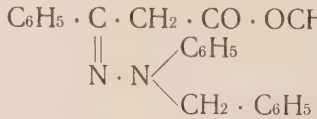
die infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Methylalkohol gut zu trennen waren. Das in Methylalkohol schwer lösliche α-Hydrazon schmilzt bei 179° (aus Aceton-Wasser), die leicht lösliche β-Modifikation bei 169°; Ausbeute an α-Form 40%; an β-Form 51%. Beide Formen lassen sich gegenseitig ineinander umwandeln; durch Kochen in alkoholischer Lösung geht das α-Hydrazon 179° in die β-Form 169° über, andererseits läßt sich die β-Modifikation durch Umkristallisieren aus Chloroform oder Aceton in die α-Form umlagern. Jedoch scheiterten alle Versuche, die beiden Isomeren zu einer Racemform zu vereinigen.

p-Nitrophenylhydrazon des Acetylacetphenyl-p-nitro-benzylhydrazids



konnte nur in einer Form erhalten werden.

Phenylbenzylhydrazon des Benzoylessigmethylesters



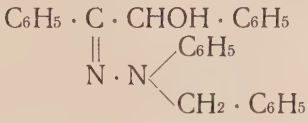
Bei den Versuchen mit Benzoylessigmethylester zeigte sich, daß die Hydrazonkondensation erheblich schwerer vor sich geht als beim Acetessigester. Das Hydrazon konnte erst nach wochenlangem Stehen der beiden Komponenten mit Petroläther ausgefällt werden und zwar erhielt man nur eine Form vom Schmelzpunkt 71° (aus Alkohol) in einer Ausbeute von 21%. Dieses Hydrazon, das sich nicht in eine andere Form umlagern läßt, verhält sich ähnlich wie die stabile Form des entsprechenden Hydrazons des Acetessigesters.

Hydrazone von Benzoin.

Mit Phenylhydrazin wurden nach der von Smith und Ransom[1]) angegebenen Darstellungsweise zwei isomere Hydrazone des Benzoins erhalten.

Da das gewöhnliche Benzoin eine d-1-Verbindung ist, und es nicht ganz ausgeschlossen erscheint, daß bei der Kondensation mit Phenylhydrazin — im Hinblick auf dessen basische Natur — eine Spaltung des d-1-Benzoins in die rechts- und linksdrehende Komponente erfolgt, die ihrerseits zwei optisch isomere Hydrazone bilden, so wurden die beiden Phenylhydrazone des Benzoins auf ihre optischen Eigenschaften geprüft. Indessen bewirkten sie — in Aceton gelöst — keine Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes; sie erwiesen sich also — wie alle bisher beschriebenen isomeren Hydrazone — als geometrische Isomere. Eine Vereinigung der beiden isomeren Phenylhydrazone des Benzoins zu einer Racemform war nicht möglich.

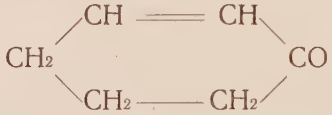
Phenylbenzylhydrazon des Benzoins.



1) Smith u. Ransom, Amer. Chem. Journ. 16, 113.

Die Kondensation vollzog sich bei direkter Einwirkung der Komponenten beim Erhitzen auf 160—170° oder durch 6-stündiges Kochen in alkoholischer Lösung. Aus dem öligen Reaktionsprodukt konnten nur 10—15% eines Hydrazons isoliert werden, das wegen seiner Schwerlöslichkeit in Eisessig und wegen des hohen Schmelzpunktes 248° als die stabile Form anzusprechen ist.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chlor-2-cyclohexanon-1 wird Salzsäure abgespalten, so daß neben salzsaurem Phenylhydrazin α-,β-Cyclohexenon



resultiert. Eine Hydrazonbildung war also in diesem Falle nicht möglich.

Inhaltsverzeichnis

zum

Praktischen Teil.

I. Arylhydrazone des Cyanessigsäure-äthyl(methyl)esters . . 17
1. Phenylhydrazon-cyanessigsäureäthylester 17
2. p-Tolylhydrazon-cyanessigsäureäthylester 18
3. Phenylhydrazon-cyanessigsäuremethylester 18
4. p-Tolylhydrazon-cyanessigsäuremethylester 18

II. Hydrazone und Hydrazide des Acetessigesters und Benzoylessigmethylesters 21
1. as. Benzylphenylhydrazone des Acetessigesters . . . 21
2. Acetylacet-benzylphenylhydrazid 26
3. Acetylacet-phenyl-p-nitrobenzylhydrazid 27
4. Phenyl-p-Chlorbenzylhydrazon des Acetessigesters . . 33
5. Acetylacet-phenyl-p-Chlorbenzylhydrazid 34
6. Benzyl-p-Bromphenylhydrazon des Acetessigesters . . 35
7. Acetylacet-phenyl-o-nitrobenzylhydrazid 36
8. Benzylphenylhydrazon des Benzoylessigmethylesters . 37
9. Benzoylacet-phenyl-p-nitrobenzylhydrazid 38

III. Hydrazone des Acetessiganilids 38
1. Phenylhydrazon des Acetessiganilids 39
2. Phenyl-benzylhydrazon des Acetessiganilids 40

IV. p-Nitrophenylhydrazone des Acetylacet-phenylbenzylhydrazids 42
p-Nitrophenylhydrazon des Acetylacetphenyl-p-nitrobenzylhydrazids 44

V. Hydrazone des Benzoins 45
1. Phenylhydrazone des Benzoins 45
2. Benzylphenylhydrazon des Benzoins 46

VI. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chlor-2-cyclohexanon-1 48

Praktischer Teil.

Versuche zur Darstellung racemischer Arylhydrazone des Cyanessigsäure-äthylesters.

1. Phenylhydrazon-cyanessigsäure-äthylester.

Die beiden Modifikationen wurden nach Krückeberg[1]) dargestellt. Die Eigenschaften sowie die Ausbeuten stimmen mit den angegebenen überein.

a) Gleiche Gewichtsteile α- und β-Hydrazon wurden mit der 9fachen Menge Naphtalin zusammengeschmolzen und die Schmelze nach dem Erkalten 6mal mit Petroläther ausgewaschen. Der Rückstand schmolz bei 125°. Es hatte sich kein racemischer Körper gebildet. β-Hydrazon war in Lösung gegangen und konnte aus dem Petroläther isoliert werden.

b) Gleiche Gewichtsteile α- und β-Hydrazon wurden zusammengeschmolzen. Nach dem Erstarren schmilzt das Gemisch bei 117°. Der Schmelzpunkt ging bei Wiederholung der Operation jedes Mal um einige Grade herunter. Das α-Hydrazon wurde also allmählich in β-Hydrazon umgewandelt.

c) Gleiche Gewichtsteile α- und β-Hydrazon wurden in wenig Äthyl- oder Methylalkohol gelöst und stehen gelassen oder mit Wasser vorsichtig gefällt. Es scheiden sich zuerst β-Hydrazon, dann die α-Form aus. Krückeberg gibt an, daß die Löslichkeit beider Hydrazone in Alkohol ziemlich die gleiche ist. Nach diesem Versuch scheint es aber, als ob die α-Form in Alkohol etwas leichter löslich ist als die β-Form.

1) Krückeberg, J. pr. Ch. (N. F.) 49, 321.

d) Gleiche Gewichtsteile α- und β-Hydrazon wurden in Benzol gelöst. Durch Verdunsten des Lösungsmittels oder durch Fällen mit Petroläther scheidet sich zuerst die α-Form aus.

e) β-Hydrazon schmilzt nach dem Kochen in Alkohol wieder bei 85°, während α-Hydrazon dabei in β-Form übergeht. Diese Versuche hat auch Krückeberg schon gemacht.

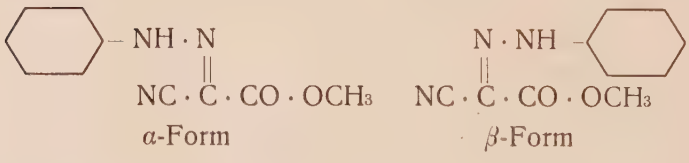
2. p-Tolylhydrazon-cyanessigsäure-äthylester.

Die beiden Formen wurden ebenfalls nach Krückeberg[1]) dargestellt, ließen sich aber auf den oben beschriebenen Wegen auch nicht vereinigen. Es konnten also in diesem Gebiet keine racemischen Hydrazone erhalten werden.

Einwirkung von Diazobenzolchlorid und seinen Homologen auf Cyanessigsäure-methylester.

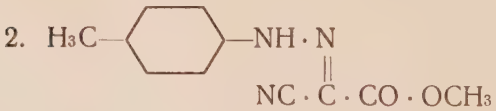
Darstellung von 1. Phenylhydrazon-cyanessigsäure-methylester und 2. p-Tolylhydrazon-cyanessigsäure-methylester.

1.

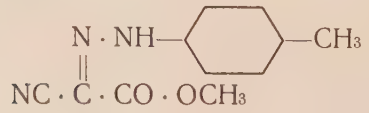


α-Form β-Form

2.



α-Form



β-Form

1) Krückeberg, J. pr. Ch. (N. F.) 49, 321.

Nach der Krückeberg'schen Methode kann man natürlich auch Diazobenzolchlorid und seine Homologen mit Cyanessigsäure-methyl-ester kuppeln. Die Rohprodukte wurden in Wasser unter Zusatz von Kalilauge gelöst und wie üblich mit CO_2 und Salzsäure gefällt.

1. Die Salzsäure-Fällung des Phenylhydrazon-cyanessigsäure-methyl-esters wurde aus Chloroform-Petroläther umkristallisiert; hellgelbe Nadeln, F. P. 144° (146,2 korr.) die wir als α-Hydrazon bezeichnen.

0,0983 g gaben 18,3 ccm N bei 740 mm und 24°. Entspricht 20,83% N. Berechnet für $C_{10}H_9O_2N_3$ 20,69% N.

0,1181 g gaben 0,2566 g CO_2 und 0,0483 g H_2O. Entspricht 59,26% C und 4,56% H. Berechnet 59,11% C und 4,43% H.

Eine Molekulargewichtsbestimmung ergab für 0,0051 g Substanz und 0,0573 g Campher ein $\Delta = 17{,}2°$. Entspricht einem M.G. von 207. Berechnet 203.

Die CO_2-Fällung wurden ebenfalls aus Chloroform-Petroläther umkristallisiert; hellgelbe Prismen, F. P. 134° (135,8° korr.). β-Hydrazon.

0,0916 g gaben 16,7 ccm N bei 736 mm und 18°. Entspricht 20,71% N. Berechnet für $C_{10}H_9O_2N_3$ 20,69% N.

Beide Formen des Phenylhydrazon-cyanessigsäure-methyl-esters sind schwer löslich in Benzol und Alkohol, leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Petroläther und Wasser.

2. Die Salzsäure-Fällung des p-Tolylhydrazon-cyanessigsäure-methyl-esters wurde ebenfalls aus Chloroform-Petroläther umkristallisiert; hellgelbe Nadeln, F. P. 135° (136,8° korr.). α-Hydrazon.

0,0827 g gaben 14,1 ccm N bei 738 mm und 19°. Entspricht 19,35% N. Berechnet für $C_{11}H_{11}O_2N_3$ 19,35% N.

Die aus Benzol-Petroläther umkristallisierte CO_2-Fällung ergab hellgelbe Nadeln vom F. P. 117° (korr.). β-Hydrazon.

0,0812 g gaben 13,9 ccm N bei 738 mm und 19°. Entspricht 19,43% N. Berechnet für $C_{11}H_{11}O_2N_3$ 19,35% N.

Beide Formen sind leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol und Alkohol, unlöslich in Petroläther und Wasser.

Der Einfachheit halber habe ich auch im folgenden die Krückeberg'schen Bezeichnungen gewählt, nämlich die labile Form als α-, die stabile als β-Modifikation bezeichnet.

Alle genannten Cyanessigsäuremethylester-aryl-hydrazone haben ähnliche Eigenschaften wie die entsprechenden Äthyl-Verbindungen. Die wässerigen Lösungen der Kaliumsalze können durch Metallsalzlösungen gefällt werden; ferner schmelzen die α-Hydrazone nach dem Erstarren ihrer Schmelze bei nochmaligem Erhitzen beim Schmelzpunkt der β-Hydrazone.

Löslichkeitsbestimmung (in Benzol).

Phenylhydrazon-cyanessigsäure-methyl-ester

5 ccm Benzol lösen bei 18°: 0,0124 g α-Hydrazon
0,0169 g β-Hydrazon

p-Tolylhydrazon-cyanessigsäure-methyl-ester:

5 ccm Benzol lösen bei 18°: 0,0955 g α-Hydrazon
0,1330 g β-Hydrazon.

Versuche zur Darstellung racemischer Hydrazone des Cyanessigsäure-methyl-esters.

1. Phenylhydrazon-cyanessigsäure-methyl-ester.

a) Der Mischschmelzpunkt liegt zwischen den Schmelzpunkten der Komponenten; er liegt bei nochmaligem Erhitzen des Gemisches bei 134°. α-Hydrazon ist also in die β-Form übergeführt worden.

b) Der Schmelzpunkt des mit Petroläther ausgewaschenen Rückstandes der Naphtalinschmelze beider Modifikationen lag zwischen den Schmelzpunkten der beiden Formen.

c) Gleiche Gewichtsteile der beiden Formen wurden in Alkohol, Methylalkohol und Benzol gelöst;

beim Verdunsten der Lösungsmittel scheidet sich zuerst α-Hydrazon aus, das mit β-Hydrazon verunreinigt ist. Da die Löslichkeit der beiden Hydrazone in den genannten Lösungsmitteln in der Kälte sehr gering ist, erhält man nur sehr verdünnte Lösungen, die beim Verdunsten nie reines α-Hydrazon abscheiden; es ist auch die Löslichkeit beider Hydrazone ziemlich die gleiche. Beim Ausfällen mit Wasser bezw. Petroläther bekommt man das gleiche verunreinigte α-Hydrazon.

2. p-Tolylhydrazon-cyanessigsäure-methyl-ester.

a) Die Naphtalinschmelze gleicher Gewichtsteile der beiden Hydrazone wurde mit Petroläther extrahiert. β-Hydrazon ging mit dem Naphtalin in Lösung, während α-Hydrazon zurückblieb.

b) Der Schmelzpunkt gleicher Gewichtsteile der beiden Formen liegt zwischen den Schmelzpunkten der Komponenten. Nach dem Erstarren schmilzt das Gemisch bei nochmaligem Erhitzen beim Schmelzpunkt des β-Hydrazons. α-Hydrazon ist durch die hohe Temperatur vollständig in β-Hydrazon umgewandelt worden.

c) Gleiche Gewichtsteile der beiden Formen wurden in Alkohol, Methylalkohol oder Benzol gelöst und stehen gelassen. Beim Verdunsten der Lösungsmittel erhält man zuerst α-Hydrazon. Beim Fällen der Benzollösung mit Petroläther scheidet sich ebenfalls erst α-Hydrazon ab.

Darstellung des α- und β-Benzyl-phenyl-hydrazons des Acetessigesters.

$$CH_3 \cdot C(=N-NR_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5 \quad \text{und} \quad CH_3 \cdot C(=N-R_2N) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$$

Man gießt 13 g Acetessigester ($^1/_{10}$ Mol) in 19 g Benzyl-phenyl-hydrazin (etwas weniger als $^1/_{10}$ Mol), schüttelt um und erhält eine klare, schwach gelbliche

Lösung. Nach ½ stündigem Stehen macht sich die Wasserabscheidung bemerkbar. Man läßt bei gewöhnlicher Temperatur 5—6 Stunden stehen, gießt dann in ca. 200 ccm Petroläther (S. P. 30—40°) und schüttelt um, wobei sich das hochschmelzende α-Hydrazon sofort abscheidet, während der unangegriffene Acetessigester und das Benzylphenylhydrazin bzw. das β-Hydrazon in Lösung bleiben. Man läßt einige Minuten stehen und saugt ab. Ausbeute 5,5 g entsprechend 18% der theoretischen Menge bezogen auf das angewandte Benzyl-phenylhydrazin. Zum Umkristallisieren löst man in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur, versetzt mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, gibt einen Tropfen Alkohol zur Lösung und läßt stehen. Es werden so farblose Nadeln erhalten, die jedoch den gleichen Schmelzpunkt besitzen wie das durch Petroläther direkt gefällte Produkt. Der Körper besitzt überhaupt keinen scharfen Schmelzpunkt, weil er sich beim Erhitzen langsam in die β-Form umlagert. Zuerst hoffte ich, mit dem Berl'schen Kupferblockapparat einen konstanten Schmelzpunkt zu bekommen, es zeigte sich jedoch, daß er verschieden hoch lag, je nach der Temperatur, bei der mit dem Erhitzen begonnen wurde, z. B. angefangen bei 50° F. P. 77°, bei 74° F. P. 82°, bei 85° F. P. 92—95°. Ich habe deshalb die Schmelzpunktsbestimmung folgendermaßen ausgeführt: Der Kupferblock wurde auf eine bestimmte Temperatur eingestellt, dann das die Substanz enthaltende Röhrchen eingebracht und dies solange variiert, bis die Substanz bei einem bestimmten Grad innerhalb 1 Minute klar geschmolzen war. Nach dieser Methode liegt der Schmelzpunkt des α-Hydrazons bei 96°.

0,1231 g ergaben 10 ccm N bei 732 mm und 21°.
Entspricht 9,08% N. Berechnet für $C_{19}H_{22}O_2N_2$ 9,03% N.

Das Filtrat vom hochschmelzenden α-Hydrazon wurde in einem schief gestellten Becherglas stehen gelassen, wobei unter Verdunsten des Lösungsmittels das niedrigschmel-

zende β-Hydrazon langsam auskristallisiert. Ausbeute 64%. Zur Darstellung dieses Körpers ist zu bemerken, daß man ihn in besserer Ausbeute, ca. 82%, erhalten kann, wenn man die ursprüngliche Lösung von Benzyl-phenyl-hydrazin in Acetessigester 36 Stunden stehen läßt. Die Ausbeute an der α-Form ist dann allerdings sehr gering. Aus 19 g Benzyl-phenyl-hydrazin erhält man nach

2 stündigem Stehen	1,5 g	α-Hydrazon	entsprechend	5,04%
5 ½ „	„ 5,4 g	„	„	18,15%
14 „	„ 2,7 g	„	„	9,07%
15 „	„ 2,1 g	„	„	7,06%
35 „	„ 0,4 g	„	„	1,35%

Das Rohprodukt vom β-Hydrazon wurde 2 Stunden in Alkohol gekocht, um etwa vorhandenes α-Hydrazon in die β-Modifikation überzuführen, und nach dem Erkalten mehrmals mit Wasser herausgedrückt. Man erhält hierbei reines β-Hydrazon ohne die Verluste beim Umkristallisieren. Es kristallisiert in farblosen, derben Kristallen vom F. P. 60°. 0,0913 g gaben 7,35 ccm N bei 744 mm und 22°. Entspricht 9,12% N. Berechnet für $C_{19}H_{22}O_2N_2$ 9,03% N.

Umlagerungsversuche von der α- in die β-Form.

1. Umlagerung durch Kochen in Alkohol: Man kocht α-Hydrazon 3 Stunden lang in Alkohol auf dem Wasserbad und erhält die β-Form durch Fällen mit Wasser.

2. Umlagerung durch Schmelzen: Man erhitzt das α-Hydrazon im Paraffinbad zum Schmelzen, versetzt nach dem Erkalten mit Petroläther (S. P. 30 40°), schüttelt und läßt stehen.

3. Umlagerung durch Benzol oder hochsiedenden Petroläther bei gewöhnlicher Temperatur: Man löst das α-Hydrazon in der Kälte in Benzol und fällt es durch niedrigsiedenden Petroläther. Das α-Hydrazon fällt so fast quantitativ aus. Nach 4—5 stündigem Stehen

geht es in Lösung. (β-Hydrazon ist leichter in Benzol oder Petroläther löslich als die α-Form). Beim langsamen Verdunsten der Lösungsmittel kristallisiert das β-Hydrazon aus. Da es nicht sehr zur Kristallisation neigt, scheidet sich bei diesem Prozeß oft nur Öl aus, das durch Versetzen mit niedrigsiedendem Petroläther und Schütteln zur Kristallisation gebracht wird.

Die gleiche Umlagerung erzielt man auch bei Anwendung von hochsiedendem Petroläther an Stelle von Benzol, nur erfordert der Versuch hier 1—2 Tage.

Spätere Versuche haben gezeigt, daß die Umlagerung von α- in β-Form auch in reinem Petroläther (S. P. 30—40°) stattfindet.

4. Alkohol bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur keine Umlagerung. Es wurde α-Hydrazon in Alkohol gelöst und 1 Tag stehen gelassen. Eine fraktionierte Fällung mit Wasser ergab immer den Schmelzpunkt der α-Form; daher ist Alkohol in der Kälte zum Umkristallisieren des α-Hydrazons sehr geeignet.

5. Äther bewirkt scheinbar eine Zersetzung. α-Hydrazon wurde in Äther gelöst und beim Verdunsten unverändert zurückerhalten. Läßt man jedoch die ätherische Lösung in einem verschlossenen Gefäß über Nacht stehen und nun das Lösungsmittel verdunsten, so kristallisiert das α-Hydrazon nicht mehr aus. Die Lösung färbt sich gelbrötlich und es ist anscheinend Zersetzung eingetreten.

Umlagerungsversuche von der β- in die α-Form.

Eine alkoholische Lösung von β-Hydrazon wurde in drei Teile geteilt und mit Schwefelwasserstoff, Eisessig und Salzsäure versetzt. Das β-Hydrazon bleibt unverändert und kristallisiert wieder aus, es ist also sehr stabil.

Beide Hydrazone sind in Äther, Chloroform, Aceton und Benzol leicht löslich. In Petroläther ist das α-

Hydrazon sehr schwer löslich, auch in Alkohol etwas schwerer als die β-Form.

Löslichkeitsbestimmung: (gepulvert in Lösungsmittel bei 17° 20 Minuten geschüttelt).

30 ccm Petroläther (S. P. 30—40°) lösen
0,0111 g α-Hydrazon,
0,9282 g β-Hydrazon,
5 ccm Alkohol lösen:
0,0956 g α-Hydrazon,
0,2606 g β-Hydrazon.

Versuche zur Darstellung racemischer Hydrazone.

a) Gleiche Gewichtsteile von α- und β-Hydrazon wurden mit der 9 fachen Menge Naphtalin zusammengeschmolzen und mit Petroläther extrahiert. Es war kein racemischer Körper zu erhalten, sondern nur α- in β-Form umgelagert worden.

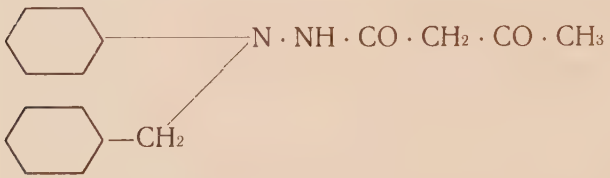
b) Gleiche Gewichtsteile von α- und β-Hydrazon wurden in Benzol gelöst und mit Petroläther (S. P. 30—40°) gefällt. Man erhält zuerst α-Hydrazon und nach dem Verdunsten des Petroläthers β-Hydrazon.

c) Gleiche Gewichtsteile von α- und β-Hydrazon wurden in Alkohol gelöst, man erhält jedoch bei sehr vorsichtigem Fällen mit Wasser oder beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels stets zunächst die α-, dann die leichter lösliche β-Form zurück. Methylalkohol verhielt sich ebenso.

d) α- und β-Hydrazon wurden jedes für sich in viel Petroläther (S. P. 30—40°) gelöst, die Lösungen zusammengegossen und in 2 Teile geteilt. Eine Portion wurde schnell verdunstet, wobei zuerst α-, dann β-Hydrazon auskristallisiert. Die andere Portion wurde langsam verdunstet, es trat eine gelbliche Färbung ein und β-Hydrazon kristallisierte aus. Es war also eine Umwandlung der α- in die β-Form eingetreten.

e) Eine Mischschmelze der beiden Formen schmilzt zwischen den Schmelzpunkten der α- und β-Form. Beim Erkalten tritt Kristallisation nur auf Zusatz von Petroläther ein. F. P. 60°, also β-Hydrazon.

Darstellung des Acetylacet-benzyl-phenyl-hydrazids.



Man läßt 10 g Benzyl-phenyl-hydrazin in einen Überschuß, z. B. 20—30 g siedenden Acetessigester eintropfen und unterbricht dann das Erhitzen, da längeres Kochen die Ausbeute beeinträchtigt. Nach dem Erkalten wird 3 mal mit je 10 g Petroläther (S. P. 30—40°) digeriert, um den unveränderten Acetessigester herauszulösen. Das Öl kristallisiert dann bald. Es wird nun mit viel Äther versetzt, um das unveränderte Hydrazin in Lösung zu halten, abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute 10 g entsprechend etwa 70% der Theorie. Aus Alkohol umkristallisiert farblose Nadeln vom F. P. 122° (123,6° korr.), die sich sehr leicht in Chloroform, warmem Alkohol und Benzol lösen, in Petroläther und Wasser jedoch unlöslich sind. Auch in Äther fast unlöslich im Gegensatz zu Hydrazonen.

0,0964 g ergaben 8,6 ccm N bei 740 mm und 24°.
Entspricht 9,98% N. Berechnet für $C_{17}H_{18}O_2N_2$ 9,93%N.

Einwirkung von Phenyl-p-nitrobenzyl-hydrazin auf Acetessigester.

Phenyl-p-nitrobenzyl-hydrazin wurde nach Lang[1]) dargestellt und die Ausbeute mit der angegebenen übereinstimmend gefunden.

1) Lang, Diss. Erlangen 1927.

Versuche, das Phenyl-p-nitrobenzyl-hydrazon des Acetessigesters darzustellen:

1. Eine Mischung von viel Acetessigester und wenig Phenyl-p-nitrobenzyl-hydrazin wurde in einem verschlossenen Gefäß 7 Tage lang stehen gelassen. Es war keine Wasserabspaltung eingetreten, das Hydrazin also unverändert geblieben.

2. Aequimolekulare Mengen von Acetessigester und Phenyl-p-nitrobenzylhydrazin wurden in wenig Alkohol gelöst und die Lösung in 3 Teile geteilt.

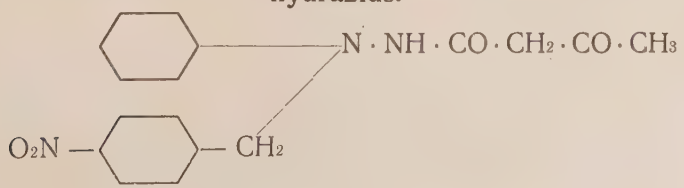
a) Der eine Teil wurde zunächst einfach stehen gelassen, dann 3 Stunden auf dem Wasserbade gekocht und 1 Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt, stets kristallisierte das sekundäre Hydrazin unverändert aus.

b) Der andere Teil wurde mit Eisessig stehen gelassen. Ergebnis wie bei a).

c) Der dritte Teil wurde mit Salzsäure stehen gelassen; Ergebnis wie bei a). Bei diesem Versuch kristallisierten neben dem Hydrazin Spuren von farblosen, quadratischen Prismen, Zersetzungspunkt 198° (korr.), die sich jedoch als salzsaures Phenyl-p-nitrobenzyl-hydrazin erwiesen. [1])

3. Aequimolekulare Mengen von Acetessigester und Phenyl-p-nitrobenzylhydrazin wurden in wenig Chloroform gelöst, beim Verdunsten des Lösungsmittels kristallisierte jedoch das Hydrazin völlig unverändert wieder aus. Auch ein Zusatz von Eisessig ergab kein anderes Resultat.

Darstellung des Acetylacet-phenyl-p-nitrobenzyl-hydrazids.



1) Flaschner, C. 1905. II. 1531.

Portionsweises Eintragen des Hydrazins in den lebhaft siedenden Acetessigester ohne nachheriges Weiterkochen hat sich als die beste Darstellungsmethode erwiesen. Im übrigen wird nach der beim Acetylacetphenyl-benzylhydrazid angegebenen Vorschrift weitergearbeitet. Man erhält so aus 3,85 g Phenyl-p-nitrobenzyl-hydrazin 3,4 g Hydrazid, entsprechend etwa 68% der Theorie. Aus Benzol-Petroläther umkristallisiert feine weiße Nädelchen, F. P. 160° (162,8° korr.). Leicht löslich in Chloroform, heißem Alkohol und Benzol, beinahe unlöslich in Petroläther und Äther, unlöslich in Wasser.

0,1152 g ergaben 13,3 ccm N bei 741 mm und 24°, entspricht 12,93%. Berechnet für $C_{17}H_{17}O_4N_3$ 12,84% N.

Die Infizierbarkeit des Acetyl-acet-phenyl-p-nitrobenzylhydrazids und die Dimorphie-Erscheinung.

Das Rohprodukt schmilzt bei ca. 158—159°. Aus Alkohol umkristallisiert farblose lange Nadeln, F. P. 153°, die nach feinem Zerreiben erst bei 160° schmelzen.

Es entstand nun die Frage: kann man einen reinen Körper darstellen, der auch in gröberen Kristallen bei 160° schmilzt? Das ist tatsächlich möglich, wenn man nämlich den aus Alkohol umkristallisierten Körper in heißem Benzol löst und die Lösung in einen Überschuß von Petroläther (S. P. 30—40°) eingießt. Man erhält so weiße, muschelartige Nädelchen, F. P. 160°. Man kann den bei 160° schmelzenden Körper auch durch Umkristallisieren aus Chloroform erhalten, weiße muschelartige Nädelchen. Der aus reinem Benzol umkristallisierte Körper besitzt die gleiche Eigenschaft wie der aus Alkohol erhaltene: er schmilzt in grobem Zustand bei 153°, fein pulverisiert bei 160°.

Sollte nun die gröbere oder feinere Verteilung allein der Grund für die Schmelzpunktsveränderung sein? Ich nehme vielmehr an, daß der bei 153° schmelzende Körper, der aus Alkohol und Benzol erhalten wurde,

nicht einheitlich ist, sondern stets Spuren von dem bei 160° schmelzenden Körper enthält. Zur Bestätigung dieser Annahme habe ich reines, bei 153° schmelzendes Hydrazid dargestellt, das sowohl fein pulverisiert als auch in grobem Zustand bei 153° schmilzt (155,6° korr.). Dieses Produkt, mit Spuren von hochschmelzendem fein zerrieben schmilzt tatsächlich bei 160°.

Es fragte sich nun, wann die infizierende Wirkung eintritt, bei Schmelztemperatur oder schon in der Kälte. Das Umwandlungsvermögen ist so groß, daß sie schon bei gewöhnlicher Temperatur und in festem Zustand eintritt. Die beiden Formen sind gegen Lösungsmittel sehr empfindlich, sodaß ein Nachweis nur auf folgende Weise möglich ist: 0,1 g reines pulverisiertes Hydrazid F. P. 153° wurde mit einer Spur Hydrazid F. P. 160° auf einer Tonplatte fein zerrieben, davon eine Spur mit 0,1 g reinem 153° Hydrazid gemischt und dies noch 2 mal wiederholt. Nach 4 maligem Mischen schmolz die infizierte Substanz stets bei 160°. Die Darstellung der hochschmelzenden Form ist, wie oben angegeben, sehr einfach. Die Darstellung der niedrigschmelzenden erfordert einige Sorgfalt. Man kocht 160° Hydrazid in Alkohol 3 Stunden auf dem Wasserbad, filtriert sofort durch ein Faltenfilter und läßt bedeckt stehen. Das Kochen muß so oft wiederholt werden, bis 10 Stichproben fein pulverisiert bei 153° schmelzen. Die Infizierbarkeit ist so groß, daß ich vor jeder Schmelzpunktsbestimmung Spatel, Hände und alle in Frage kommenden Gegenstände gründlich reinigen mußte. Schon in der Luft schwebender Staub vom Körper 160° bewirkt die Umwandlung. Eine Schmelze des niedrigschmelzenden Hydrazids schmilzt nach dem Erstarren und nochmaligem Erhitzen bei 160°; bei Schmelztemperatur wird es also in hochschmelzendes umgewandelt. Durch 2stündiges Erhitzen im Toluolbad tritt kein Gewichtsverlust ein; Kristallalkohol ist also nicht vorhanden.

Trotz der Labilität der beiden Formen kann man durch Fällen einer schwach alkoholischen, wässerig-alkalischen Lösung mit CO_2 bezw. HCl die beiden Formen unverändert erhalten.

Niedrig schmelzendes Hydrazid wird durch Bestrahlen mit Sonnenlicht erst gelb, dann grün, die grüne Farbe verschwindet vor dem Schmelzen; der Schmelzpunkt hat sich nur wenig geändert. Der aus Benzol-Petroläther umkristallisierte Körper ist gegen Sonnenlicht beständig. Das aus Chloroform gewonnene hochschmelzende Hydrazid wird durch Sonnenlicht ebenfalls grün. Mit ultravioletten Strahlen kann man die beiden Formen also nicht unterscheiden. Wegen der großen Umwandlungsfähigkeit, vermutete ich erst, es läge vielleicht Keto-Enol-Tautomerie vor. Auf eine spektroskopische Untersuchung wurde verzichtet, da die Substanz 2 Benzolkerne und überdies 1 Nitrogruppe enthält. Eine Br-Titration zeigte gleiche Bromaufnahmefähigkeit in alkoholischer Lösung. Auch in Chloroform gelöstes hochschmelzendes Hydrazid zeigte keine bedeutende Abweichung. Kolorimetrisch gaben beide Hydrazide mit Eisenchlorid gleiche Färbung. Man könnte hier einwenden, daß Bromwasserstoff, der bei der Bromtitration entsteht, die Enolisierung vielleicht katalysiert hätte[1]). Das kann aber nicht der Fall sein, da die hochschmelzende Substanz sogar gegen Salzsäure beständig ist, wie wir schon früher gesehen haben.

In festem Zustand verhalten sich beide Hydrazide als Ketoformen; sie lösen sich nicht in Alkalikarbonat bezw. verdünnter Kalilauge, reagieren nicht mit Phenylisocyanat und Dimethylsulfat. In Phenylisocyanat lösen sie sich beim Erhitzen und kommen beim Erkalten unverändert heraus.

Eine Verschiedenheit im Verhalten, die auf Keto-Enol-Tautomerie hindeutete, konnte also nicht festgestellt werden.

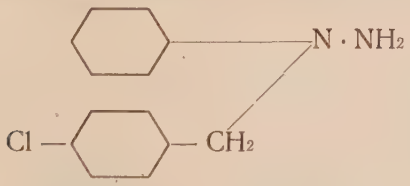
1) Meyer, A. 380, 214.

Eine starke Infizierbarkeit hat z. B. Liebermann[1]) bei den Zimtsäuren beobachtet. Man konnte die drei Zimtsäuren chemisch nicht erklären und da sie in chemischer Hinsicht nicht isomer sind, so hat man ihre Verschiedenheit auf Polymorphie[2]) zurückgeführt.

Mangels einer besseren Deutung muß ich bei meinen Hydraziden auch Dimorphie annehmen. Bei allen anderen Hydraziden, die ich untersuchte, z. B. Acetylacet-phenyl-benzyl-hydrazid, Acetylacet-phenyl-p-Cl-benzyl-hydrazid, Acetylacet-phenyl-o-nitro-benzyl-hydrazid und Benzoylacet-phenyl-p-nitro-benzylhydrazid, konnte ich das Auftreten zweier Formen nicht beobachten, eine Tatsache, die mir ebenfalls für meine Annahme (Dimorphie) zu sprechen scheint.

Einwirkung von Phenyl-p-Cl-benzylhydrazin auf Acetessigester.

Darstellung des Phenyl-p-Cl-benzyl-hydrazins.



12 g Phenylhydrazin werden mit 8 g p-Cl-benzylchlorid (theoretische Mengen 10,8:8) und 10 ccm Alkohol in einem Becherglas auf dem Wasserbad bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt. Nach dem Erkalten wird nach der Vorschrift von Lang[3]) zur Darstellung sekundärer Hydrazine weitergearbeitet. Es ist hierbei zu bemerken, daß man zur Entfernung des unveränderten Phenylhydrazins mindestens 5 Minuten Salzsäuregas in die Chloroformlösung einleiten muß, da sich sonst das sekundäre Hydrazin schwer reinigen läßt. Ausbeute

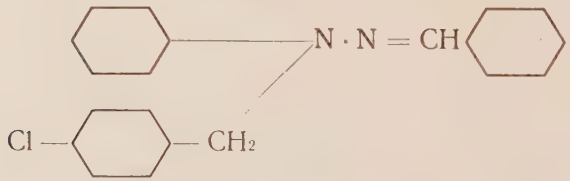
1) Liebermann, B. 42, 1027.
2) Billmann, B. 42, 183.
3) Lang, Diss. Erlangen 1927.

11 g salzsaures Salz, entsprechend etwa 82% der Theorie, berechnet auf das angewandte p-Cl-benzylchlorid. Aus Alkohol-Äther umkristallisiert weiße seideglänzende Nadeln, F. P. 190° (193,9° korr.), löslich in Alkohol und Chloroform.

Zur Darstellung der freien Base wird das rohe salzsaure Salz in heißem Wasser gelöst, mit viel 10%iger Natronlauge versetzt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird einige Male mit Wasser gewaschen und mit Pottasche getrocknet. Ätzkali darf hierbei nicht verwendet werden, da sich dabei ein roter Farbstoff bildet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand mit dem gleichen Volumen Petroläther versetzt, wodurch die freie Base auskristallisiert. Aus Alkohol umkristallisiert seideglänzende Nadeln, F. P. 40° (korr.), leichtlöslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Petroläther. 0,0898 g gaben 9,7 ccm N bei 742 mm und 24°. Entspricht 12,12% N. Berechnet für $C_{13}H_{13}N_2Cl$ 12,04% N.

Um festzustellen, ob das Hydrazin große Neigung zur Hydrazonbildung besitzt, wurde es mit Benzaldehyd kondensiert.

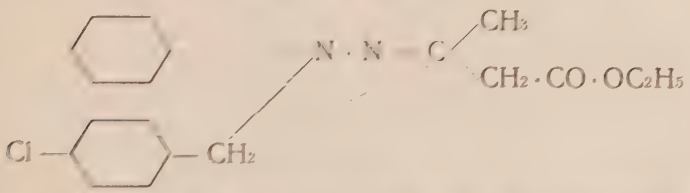
Darstellung des Phenyl-p-Cl-benzyl-benzalhydrazons.



Zu einer Lösung von 0,7 g Phenyl-p-Cl-benzyl-hydrazin in 5 ccm Alkohol werden 0,35 g Benzaldehyd gegeben. Das Hydrazon kristallisiert sofort aus. Aus Alkohol umkristallisiert farblose Nadeln, F. P. 98° (korr.), leicht löslich in Äther und Chloroform, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,0983 g gaben 7,7 ccm N bei 740 mm und 24°. Entspricht 8,76% N. Berechnet für $C_{20}H_{17}N_2Cl$ 8,74% N.

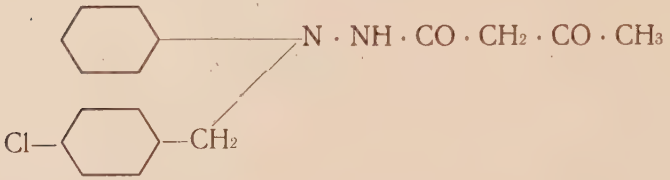
Darstellung des Phenyl-p-Cl-benzyl-hydrazons des Acetessigesters.



1,2 g Phenyl-p-Cl-benzylhydrazin und 0,8 g Acetessigester wurden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Schon nach einer halben Stunde machte sich die Wasserabspaltung bemerkbar. Nach 6 Stunden wurde die Lösung mit Petroläther versetzt, in Eiswasser gestellt und nun solange tropfenweise Petroläther (S. P. 30—40°) zugegeben, bis bei Eiskälte keine Trübung mehr entstand. Nun wurde die Lösung in eine Kältemischung gebracht, wobei das Hydrazon langsam in Nadeln auskristallisiert. Ausbeute 0,23 g entsprechend nur 13% der Theorie berechnet auf angewandtes Phenyl-p-Cl-benzyl-hydrazin. Aus Alkohol umkristallisiert farblose, Nadeln, F. P. 81°, leicht löslich in Äther und Chloroform, löslich in Alkohol, Benzol und Petroläther, unlöslich in Wasser.

0,0912 g gaben 6,6 ccm N bei 738 mm und 18°. Entspricht 8,24% N. Berechnet für $C_{16}H_{15}ON_2Cl$ 8,13% N. Wegen der Leichtlöslichkeit in Petroläther und der Stabilität bei Schmelztemperatur, gegen Schwefelwasserstoff, Essessig und Salzsäure in alkoholischer Lösung, vermute ich, daß die β-Form vorliegt; auch liegt der Schmelzpunkt höher als beim β-Phenyl-benzyl-hydrazon des Acetessigesters, was beim Eintritt von Cl in die Parastellung immer der Fall ist. Es existiert hier also nur die stabile Modifikation.

Darstellung des Acetylacet-phenyl-p-Cl-benzyl-hydrazids.

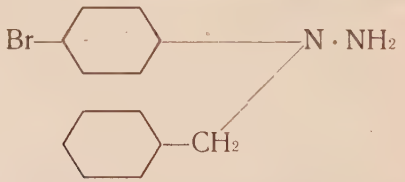


Die Darstellung geschieht analog der seiner Homologen. Aus Alkohol umkristallisiert farblose feine Nadeln, F. P. 148° (150,5° korr.), die sich leicht in Chloroform, warmem Alkohol und Benzol lösen, in Äther und Petroläther dagegen fast unlöslich sind.

0,1022 g gaben 8 ccm N bei 738 mm und 19°. Entspricht 8,89% N. Berechnet für $C_{17}H_{17}O_2N_2Cl$ 8,85% N.

Einwirkung von Benzyl-p-Br-phenylhydrazin auf Acetessigester.

Darstellung des Benzyl-p-Br-phenylhydrazins.

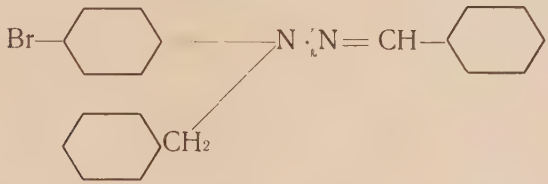


20 g p-Br-phenylhydrazin werden in 35 ccm Alkohol heiß gelöst, mit 6,3 g Benzylchlorid versetzt (theoretisches Verhältnis 18,7 : 6,3) und auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Reaktion, d. h. zur Kristallabscheidung gekocht. Nach dem Erkalten wird mit 150 ccm Chloroform geschüttelt. Die weitere Behandlung geschieht analog der beim Phenyl-p-Cl-benzyl hydrazin angegebenen. Ausbeute 12,5 g entsprechend ca. 80% der Theorie, bezogen auf das angewandte Benzylchlorid. Aus Alkohol-Äther wird das reine salzsaure Salz in farblosen Nadeln gewonnen, es besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt und zersetzt sich beim Schmelzen; löslich in Alkohol, Chloroform und Wasser.

Die Darstellung der freien Base analog der des Phenyl-p-Cl-benzylhydrazins lieferte ein gelbliches Öl, das während des heißen Sommers nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Zur Charakterisierung der Verbindung wurde das entsprechende Benzal-hydrazon dargestellt.

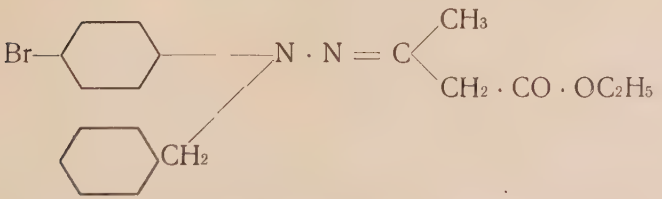
Darstellung des Benzyl-p-Br-phenyl-benzal-hydrazons.



0,5 g salzsaures Benzyl-p-Br-phenyl-hydrazin wurden in 5 ccm Alkohol gelöst und 0.17 g Benzaldehyd zugesetzt. Die Kondensation war schon nach wenigen Minuten beendet. Aus Alkohol kristallisiert das Hydrazon in farblosen Prismen, F. P. 131° (132,6 korr.), die sich in Alkohol, Äther und Chloroform, nicht aber in Wasser lösen.

0,0945 g gaben 6,4 ccm N bei 735 mm und 19°. Entspricht 7,66% N. Berechnet für $C_{20}H_{17}N_2Br$ 7,67% N.

Darstellung des Benzyl-p-Br-phenyl-hydrazons des Acetessigesters.



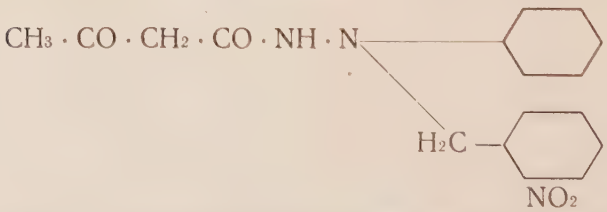
2,7 g Benzyl-p-Br-phenyl-hydrazin wurden in 1,3 g Acetessigester gelöst; die Wasserabscheidung machte sich schon nach einer halben Stunde bemerkbar. Nach 6stündigem Stehen wurde die Reaktionsflüssigkeit mit Petroläther versetzt und wie oben bei der Darstellung

des Phenyl-p-Cl-benzyl-hydrazons des Acetessigesters behandelt. In der Kältemischung kristallisierte das stabile Benzyl-p-Br-phenylhydrazon des Acetessigesters teilweise aus. Bei dieser Kondensation entsteht kein α-Hydrazon, da dieses wegen seiner Schwerlöslichkeit in Petroläther schon vor dem β-Hydrazon hätte ausfallen müssen. Man läßt nun bis zum völligen Verdunsten des Petroläthers noch 2 Tage im Eisschrank stehen. Ausbeute 3,3 g entsprechend 87% der Theorie berechnet für angewandtes Benzyl-p-Br-phenylhydrazin. Aus Alkohol umkristallisiert farblose Nadeln, F. P. 87° (korr.), leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol, Benzol und Petroläther, unlöslich in Wasser. 0,1107 g gaben 7,3 ccm N bei 738 mm und 19°. Entspricht 7,49% N. Berechnet für $C_{18}H_{19}O_2N_2Br$ 7,47% N.

Wegen der leichten Löslichkeit in Petroläther, wegen des höheren Schmelzpunktes als die entsprechende Cl-Verbindung (Phenyl-p-Cl-benzyl-hydrazon des Acetessigesters) und wegen der Beständigkeit gegen Schwefelwasserstoff, Eisessig und Salzsäure ist mit Sicherheit anzunehmen, daß die stabile (β) Modifikation vorliegt. Das Hydrazon existiert also ebenfalls nur in einer Form.

Einwirkung von Phenyl-o-nitro-benzyl-hydrazin auf Acetessigester.

Darstellung des Acetylacet-phenyl-o-nitro-benzyl-hydrazids.



Phenyl-o-nitro-benzyl-hydrazin wurde nach Lang[1]) dargestellt und dann nach meiner Methode zur Dar-

1) Lang, Diss. Erlangen 1927.

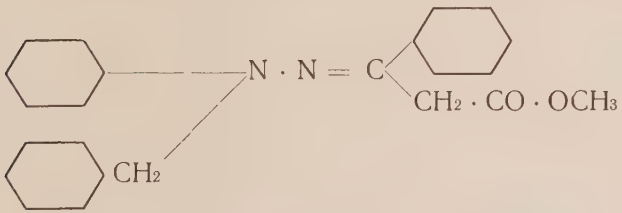
stellung von β-Ketonsäurehydraziden mit asymmetrischen sekundären Hydrazinen das Hydrazid gewonnen. Aus 4 g Phenyl-o-nitro-benzyl-hydrazin erhält man nur 0,4 g Hydrazid entsprechend 7% der Theorie, eine schlechte Ausbeute, die aber bei einem o-Nitroarylhydrazin wegen der o-ständigen Nitrogruppe nicht anders zu erwarten war. Aus Alkohol umkristallisiert farblose Nadeln, F. P. 148° (150,6° korr.). 0,0824 g gaben 9,3 ccm N bei 747 mm und 19°. Entspricht 12,97% N. Berechnet für $C_{17}H_{17}O_4N_3$ 12,84% N.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie bei den übrigen Hydraziden dieser Reihe.

Das Ausgangsmaterial Phenyl-o-nitro-benzyl-hydrazin verhält sich ähnlich wie die p-Verbindung. Es läßt sich nicht mit Acetessigester kondensieren. Bei Versuchen in Chloroform und Alkohol wird das Hydrazin unverändert zurückerhalten.

Einwirkung von Benzyl-phenyl-hydrazin auf Benzoylessig-methyl-ester.

Darstellung des Benzyl-phenyl-hydrazons des Benzoylessig-methyl-esters.

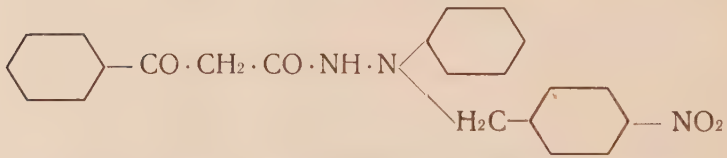


7 g Benzoyl-essig-methyl-ester und 7 g Benzyl-phenyl-hydrazin wurden zusammengegossen und stehen gelassen (theoretisches Verhältnis 5,29 : 7). Nach 6 Stunden zeigen sich Spuren einer Wasserabscheidung, durch Petroläther kann aber noch keine Kristallisation herbeigeführt werden. Erst nach wochenlangem Stehen kann man, wie bei der Darstellung des Phenyl-p-Cl-benzyl-hydrazons des Acetessigesters angegeben, das Reak-

tionsprodukt mit Petroläther ausfällen. Ausbeute 2,7 g entsprechend 21 % der theoretischen Menge bezogen auf das angewandte Benzyl-phenyl-hydrazin. Aus Alkohol farblose Nadeln, F. P. 71°, leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol, Benzol und Petroläther, unlöslich in Wasser. Durch Schwefelwasserstoff, Eisessig und Salzsäure bleibt das Hydrazon unverändert, wie denn auch das Auftreten einer α-Modifikation nach wochenlangem Stehen nicht zu erwarten ist. Es wurde also nur die stabile (β) Form erhalten.

0,099 g gaben 6,9 ccm N bei 738 mm und 19°. Entspricht 7,91 % N. Berechnet für $C_{23}H_{22}N_2O_2$ 7,82 % N.

Darstellung des Benzoyl-acet-phenyl-p-nitro-benzyl-hydrazids.



Das Hydrazin wird in lebhaft siedenden Benzoylessigmethylester eingetragen und wie üblich weiter gearbeitet. Aus 3 g Hydrazin erhält man 3 g Hydrazid entsprechend 62 % der Theorie. Aus Alkohol umkristallisiert farblose lange Nadeln, F. P. 162° (164,9° korr.). 0,0892 g gaben 8,5 ccm N bei 747 mm und 19°. Entspricht 10,95 % N. Berechnet für $C_{22}H_{19}O_4N_3$ 10,80 % N.

Darstellung von Acetessiganilid.

Man trägt 20 g Anilin in 50 g lebhaft siedenden Acetessigester ein, wobei darauf zu achten ist, daß die Flüssigkeit stets im Sieden erhalten wird, läßt erkalten, versetzt mit dem doppelten Volumen Petroläther, schüttelt stark und läßt stehen. Der Überschuß von Acetessigester löst sich im Petroläther, das Acetessig-

anilid kristallisiert aus und wird nach dem Absaugen aus heißem Benzol umkristallisiert. Es wurden so 29 g analysenreines Anilid erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 76% der Theorie, bezogen auf das verwendete Anilin.

Phenylhydrazon des Acetessiganilids.

Dieses Hydrazon wurde von Knorr und Reuter[1]) schon durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetessiganilid in kaltem Alkohol dargestellt. Den Schmelzpunkt habe ich immer bei 107° gefunden, während die genannten Autoren in ihrer vorläufigen Mitteilung F. P. 108,5° angaben. Die Angabe in den Berichten [1]) von 128° ist wohl auf einen Druckfehler zurückzuführen. Wegen der Prüfung auf das Vorhandensein von Isomeren habe ich das Hydrazon auf verschiedenen Wegen dargestellt, konnte jedoch stets nur eine Form erhalten.

1. In Benzol kondensieren die Komponenten sehr leicht, die Wasserabscheidung ist momentan beendet und das Hydrazon kann mit Petroläther ausgefällt werden.
2. Kondensation in kaltem Alkohol nach Knorr und Reuter.
3. Kondensation durch 5stündiges Kochen in Alkohol.
4. Komponenten in kaltem Alkohol mit einem Tropfen HCl über Nacht stehen gelassen.
5. Komponenten ohne Lösungsmittel auf freier Flamme erhitzt.

Stets erhielt ich ein einheitliches Produkt, das bei 107° schmolz.

6. Direktes Erhitzen der Ausgangsstoffe auf freier Flamme unter Zusatz von 1 Tropfen Eisessig oder Kochen in Alkohol unter Zugabe von Eisessig führt zu 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon, was Knorr und Reuter schon festgestellt haben.

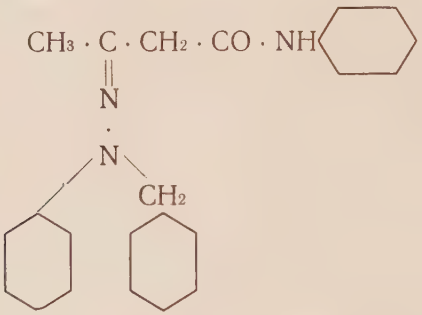
---

1) Knorr und Reuter, B. 27, 1169.

7. Eine alkoholische Lösung des Hydrazons ist gegen H_2S indifferent.

8. Das Hydrazon erstarrt nach dem Schmelzen nicht wieder; die Lösung der Schmelze in Benzol gibt mit Petroläther das Hydrazon vom F. P. 107° zurück.

Phenyl-benzyl-hydrazon des Acetessiganilids.



Die Darstellung dieses Hydrazons habe ich ebenfalls auf verschiedenen Wegen versucht, konnte aber stets nur eine Modifikation erhalten.

1. Molekulare Mengen von Acetessiganilid und Phenyl-benzyl-hydrazin werden in Alkohol gelöst, Wasser bis zur eben bleibenden Trübung zugegeben, mit wenig Äther versetzt und über Nacht stehen gelassen. Am anderen Morgen war das Hydrazon auskristallisiert. Durch vorsichtiges Fällen des Filtrats mit Wasser erhält man eine zweite Kristallisation und erreicht so eine Ausbeute von 90% der Theorie. Aus Alkohol umkristallisiert farblose Nadeln, F. P. 112° (korr.); löslich in Alkohol, Chloroform, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser.

0,0942 g geben 9,8 ccm N bei 741 mm und 19°. Entspricht 11,86% N. Berechnet für $C_{23}H_{23}ON_3$ 11,76% N.

Die Komponenten wurden ferner

2. in Alkohol bei Zusatz von 1 Tropfen HCl über Nacht stehen gelassen,

3. in Alkohol 5 Stunden gekocht

4. in Alkohol mit 1 Tropfen Eisessig 5 Stunden gekocht

5. ohne Lösungsmittel über freier Flamme erhitzt

6. In Benzol ist die Kondensation erst nach dem Stehen über Nacht vollständig und kann das Hydrazon dann mit Petroläther ausgefällt werden.

Bei all diesen Versuchen wurde sorgfältig fraktioniert kristallisiert, jedoch stets nur eine Form erhalten. Andere Umlagerungsversuche führten auch nicht zu einem anderen Resultat:

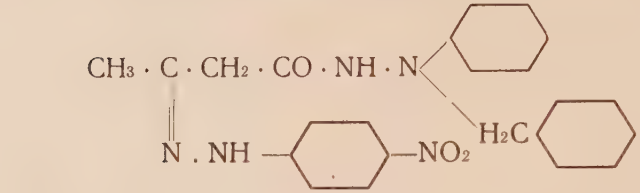
1. die alkoholische Lösung ist gegen H_2S beständig,

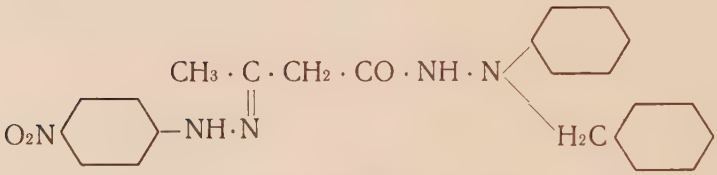
2. das Hydrazon erstarrt nach dem Schmelzen nicht wieder. Die Schmelze in Alkohol gelöst und stehen gelassen liefert das Hydrazon vom F. P. 112° zurück.

3. Bei ½ stündigen Erhitzen auf 120° oder rascher bei 160—170° entwickelt es stark Ammoniak. Die Schmelze wurde in Alkohol gelöst, mit Wasser bis zur Trübung versetzt, Äther zugegeben und stehen gelassen. Man erhält weiße Nadeldrusen; aus Alkohol umkristallisiert farblose Nadeln, F. P. 187° (191,2° kofr.), sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol und heißem Alkohol, sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther und Wasser. Eine N-Bestimmung zeigte, daß kein Hydrazon mehr vorlag.

0,0997 g gaben 7,5 ccm N bei 741 mm und 19°. Entspricht 8,57% N. (Hydrazon ber. 11,76% N). Der Körper wurde nicht weiter untersucht. Er kann auch durch Erhitzen des Hydrazons in Eisessig erhalten werden.

Darstellung der isomeren p-Nitro-phenyl-hydrazone des Acetylacet-phenyl-benzyl-hydrazids.





5,6 g Acetylacet-phenyl-benzyl-hydrazid (etwa $^1/_{50}$ Mol) und 3,2 g p-Nitro-phenylhydrazin (etwa $^1/_{50}$ Mol) werden jedes für sich in heißem Alkohol gelöst und die erkalteten Lösungen zusammengegossen. Nach 1 Stunde gibt man Wasser bis zur eben bleibenden Trübung zu und läßt über Nacht stehen. Am anderen Morgen ist das Hydrazon fast völlig ausgefallen; es wird abgesaugt und etwa vorhandener roter Farbstoff mit Äther weggewaschen. Gelber Körper, F. P. 162—166°, Ausbeute 7,6 g. Das Filtrat liefert bei nochmaligem Wasserzusatz und Stehenlassen noch weitere 0,5 g. Die Gesamtausbeute entspricht 98% der Theorie bezogen auf das verwendete Hydrazid.

Das Rohprodukt wurde in der Reibschale fein gepulvert und zweimal mit je 150 ccm heißem Methylalkohol extrahiert, abgesaugt und der Rückstand nochmals mit wenig Methylalkohol ausgewaschen. Ausbeute 3,3 g entsprechend 40% der Theorie, F. P. 179°. Schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol. Aus heißem Aceton-Wasser umkristallisiert hellgelbe Nadeln, mit Aether gewaschen, F. P. 179° (182,7° korr.) α-Hydrazon.

0,0857 g gaben 12,9 ccm N bei 731 mm und 19°. Entspricht 16,92% N. Berechnet für $C_{23}H_{23}O_3N_5$ 16,79% N.

Der methylalkoholische Auszug lieferte mit Wasser versetzt gelbe Nadeln, Ausbeute 4,2 g entsprechend ca. 51 % der Theorie. In heißem Alkohol gelöst, vom etwa vorhandenen Unlöslichen abfiltriert und mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt; nach einigem Stehen kristallisieren feine gelbe Nädelchen aus, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus wenig heißem Alkohol umkristallisiert wurden. F. P. 169° (172,4° korr.). Der Schmelzpunkt bleibt nach 2 maligem Umkristallisieren aus Alkohol unverändert, β-Hydrazon.
0,0899 g gaben 17,4 ccm N bei 739 mm und 19°. Entspricht 16,94 % N. Berechnet für $C_{23}H_{23}O_3N_5$ 16,79 % N.

Da sich der Schmelzpunkt bei mehrmaligem Umkristallisieren nicht verändert, ist anzunehmen, daß reines β-Hydrazon vorliegt, denn bei Verunreinigung mit α-Hydrazon müßte dies der Fall sein, da es beim Kochen in Alkohol langsam in β-Hydrazon übergeht.

Beide Hydrazone sind unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser, sehr schwer löslich in Benzol, löslich in Aceton, Chloroform, Essigester und Alkohol, leicht löslich in Pyridin. In Methylalkohol ist das hochschmelzende Hydrazon sehr schwer löslich, worauf auch die Trennung beruht.

Löslichkeitsbestimmung:

2 ccm Methylalkohol lösen bei 15°: unwägbare Mengen von α-Hydrazon
: 0,0210 g β-Hydrazon

Das hochschmelzende Hydrazon wird schon durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol teilweise in die niedrigschmelzende Form übergeführt; durch 4 stündiges Kochen in Alkohol wird es vollkommen in β-Hydrazon verwandelt.

Das β-Hydrazon ist empfindlich gegen Aceton und Chloroform; durch Umkristallisieren aus Aceton-Wasser oder Chloroform geht es wieder in das hochschmelzende Hydrazon über. Aus Chloroform erhält man schöne derbe Kristalle, die aber 1 Mol Kristallchloroform enthalten.

Sie verwittern leicht; schon durch Pressen und feines Zerreiben auf Ton verlieren sie alles Chloroform und sind für Schmelzpunktbestimmung geeignet. F. P. 179°.
Kristallchloroformbestimmung:
0,4429 g wiegen nach 2 stündigem Erhitzen im Toluolbad 0,3453 g.

Berechnet: 0,0985 g Gewichtsverlust. Entspricht 22,26% Chloroform
Gefunden: 0,0976 g Gewichtsverlust. Entspricht 22,04% Chloroform,

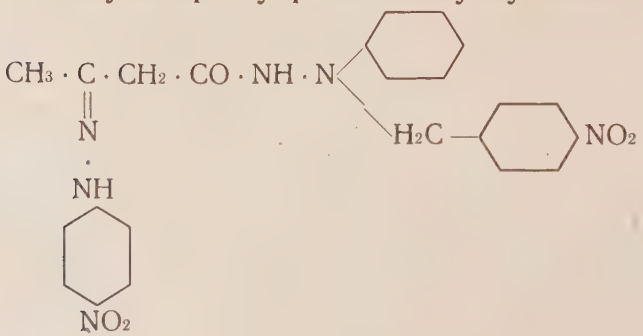
Versuche zur Darstellung racemischer Hydrazone.

a) Der Mischschmelzpunkt der beiden Formen liegt bei 169—174°. Die Schmelze erstarrt nicht wieder. Durch Lösen in heißem Alkohol und Verdunstenlassen des Lösungsmittels wurden gelbe Nadeln erhalten, die den Schmelzpunkt des β-Hydrazons zeigten. α-Hydrazon wurde also durch den Schmelzprozeß in die β-Form übergeführt.

b) Die Naphtalinschmelze der beiden Hydrazone wurde wie üblich mit Petroläther behandelt. Der Rückstand schmolz bei 170—175°.

c) Gleiche Gewichtsteile von α- und β-Hydrazon wurden in heißem Alkohol gelöst und stehen gelassen; es kristallisierte zuerst α-Hydrazon aus, allerdings mit etwas β-Hydrazon verunreinigt, weshalb der Schmelzpunkt bei 175° lag.

Darstellung des p-Nitrophenyl-hydrazons des Acetylacet-phenyl-p-nitro-benzyl-hydrazids.



1,6 g Hydrazid und 0,8 g p-Nitro-phenylhydrazin wurden jedes für sich in heißem Alkohol gelöst, zusammengegossen, nach 1 stündigem Stehen mit Wasser bis zur eben eintretenden Trübung versetzt und über Nacht stehen gelassen. Ausbeute 2,1 g entsprechend 93% der Theorie bezogen auf das angewandte Hydrazid. Aus Chloroform umkristallisiert gelbe derbe Kristalle vom F. P. 180° (183,7° korr.) ohne Kristallchloroform; sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Pyridin. Es wurde nach der oben genannten Methode nur eine Form gefunden.

0,0950 g gaben 15,3 ccm N bei 738 mm und 19°. Entspricht 18,28% N. Berechnet für $C_{23}H_{22}O_5N_6$. 18,19% N.

Hydrazone des Benzoins.

α- und β-Phenylhydrazon des Benzoins.

Die beiden Formen wurden nach der Angabe von Smith und Ransom[1]) dargestellt. Es zeigte sich aber dabei, daß man nach der Vorschrift durch 3—4-stündiges Erhitzen von 20 g Benzoin mit 10 g durch Umkristallisieren gereinigtem Phenylhydrazin bei Wasserbadtemperatur nicht direkt reines β-Hydrazon bekommt. Nach 12 stündigem Stehen der filtrierten Lösung bei — 20° kristallisieren 5—6 g reines unverändertes Benzoin aus. Aus dem Filrat wurde durch Wasserzusatz β-Hydrazon gewonnen und aus Alkohol umkristallisiert. Das Filtrat liefert mit Wasser unreines α-Hydrazon, das abgesaugt, pulverisiert und mit Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt wird, wobei das α-Hydrazon hinterbleibt, das nun ebenfalls aus Alkohol umkristallisiert wird.

Nach Pickel[2]) dargestelltes α-Hydrazon muß sehr oft umkristallisiert werden, bis der F. P. 169° erreicht

1) Smith und Ransom, Am. Chem. Journ. 16, 113.
2) Pickel, A. 232, 229.

wird, sodaß die Kondensation in Alkohol immer noch die bessere Methode darstellt.

Versuche zur Darstellung racemischer Hydrazone.

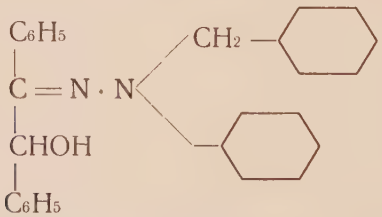
a) Ein Gemisch der beiden Formen schmilzt bei 135°. Die Schmelze wurde in Benzol gelöst und mit Petroläther versetzt stehen gelassen, wobei zuerst α-Hydrazon zur Abscheidung kommt.

b) Der Rückstand der mit Petroläther ausgezogenen Naphtalinschmelze schmilzt bei ca. 150°.

c) Versuche, die Vereinigung in Benzol mit oder ohne Petroläther, in Alkohol oder Methylalkohol herbeizuführen, zeigten immer, daß zuerst α-, dann β-Hydrazon unverändert aus den Lösungen kristallisiert.

Ein racemisches Hydrazon konnte auf diesen Wegen nicht gewonnen werden.

Einwirkung von Benzyl-phenyl-hydrazin auf Benzoin und Darstellung des Benzyl-phenyl-hydrazons.



1. Man erhitzt molekulare Mengen von Benzoin und Benzyl-phenyl-hydrazin 10 Minuten im Paraffinbad bei 160—170°, zweckmäßig unter Zugabe von 1 Tropfen Eisessig, läßt erkalten, löst in 10 ccm Methylalkohol und läßt zur Kristallisation stehen. Ausbeute 10—15%. Das Rohprodukt wird in wenig Chloroform gelöst und mit der 2 fachen Menge Alkohol versetzt, wodurch farblose Nadeln vom F. P. 248° (254,9° korr.) erhalten werden; löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, sehr schwer

löslich in Alkohol, Äther und kaltem Eisessig, unlöslich in Petroläther und Wasser.

2. Die Darstellung kann auch geschehen durch 6 stündiges Kochen molekularer Mengen von Benzoin und Benzyl-phenylhydrazin in Alkohol auf dem Wasserbad, ebenfalls unter Zusatz von 1 Tropfen Eisessig. Anwendung der doppelten Menge Hydrazin erhöht die Ausbeute etwas. 0,0935 g gaben 5,9 ccm N bei 745 mm und 17°. Entspricht 7,28% N. Berechnet für $C_{27}H_{24}ON_2$ 7,14% N.

Wegen der Schwerlöslichkeit in Eisessig, des sehr hohen Schmelzpunktes und der Beständigkeit beim Kochen in Alkohol mit einem Ueberschuß von sekundärem Hydrazin entspricht das Hydrazon wohl der stabilen Form dieser Körperklasse. Die alkoholische Lösung ist auch gegen H_2S indifferent.

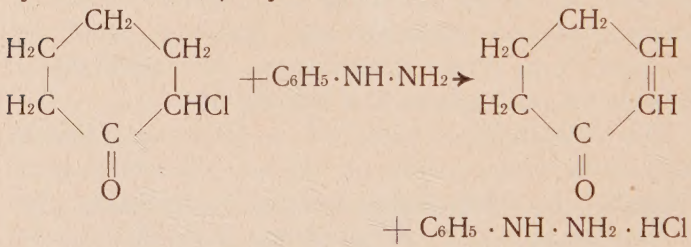
Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß einfaches Kochen der Komponenten in Alkohol oder Stehenlassen derselben in alkoholischer Lösung unter Zusatz von 1 Tropfen HCl keine Kondensation bewirkte.

Aus dem ursprünglichen Filtrat vom Hydrazon konnte auf keine erdenkliche Weise noch ein kristallinisches Produkt erhalten werden. Es fiel immer nur ein Oel an, das trotz zahlreicher Versuche nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Unter anderem wurde das Oel auch in Aether aufgenommen und HCl-Gas eingeleitet, um das evtl. noch unveränderte und die Kristallisation störende Hydrazin auszufällen. Es wurden aus 1 g Benzoin 0,1 g eines salzsauren Salzes von unbekannter Zusammensetzung erhalten. Aus Alkohol-Aether umkristallisiert farblose Nadeln vom F.P. 210° (214,8° korr.), die kein salzsaures Benzyl-phenyl-hydrazin waren. Durch Schütteln mit verdünnter NaOH erhält man die Base in festem Zustand, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol in farblosen Nadeln vom F.P. 34° (korr.) anfiel. Aus dem ätherischen Filtrat konnte bei Zusatz von Alkohol kein fester Körper

mehr gewonnen werden. Der Körper F.P. 34° wurde nicht weiter untersucht.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chlor-2-cyclohexanon-1.

Chlor-2-cyclohexanon-1 wurde nach Kötz[1]) dargestellt. Die Ausbeute erreichte 50% der Theorie. Alle Versuche, das Hydrazon darzustellen, mit und ohne Lösungsmittel, auch unter Veränderung der Temperatur, führten nicht zu dem gewünschten Erfolg, wie ja auch die Konstitution die Existenzfähigkeit fraglich erscheinen läßt. Man bekommt stets salzsaures Phenylhydrazin und α, β Cyclohexenon.



1) Kötz und Grethe, J. pr. Ch. (N.F.) 80 (1909) 487.

An dieser Stelle sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Prof. Dr. M. Busch für die Anregung zu dieser Arbeit und die stets liebenswürdige Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Tsung-siang Chow wurde am 30. Oktober 1905 zu Chentu in der Provinz Szetchuan in China als Sohn des Vice-Gouverneurs der Provinz Kirin a. D. Yü-bin Chow und seiner Ehefrau Mu-ching geb. Pu, geboren. Den ersten Unterricht erhielt ich zu Hause durch Privatlehrer, später besuchte ich die höhere Volksschule in Heilungkiang, darnach das Provinzialgymnasium No. IV der Provinz Szetchuan, das ich im Jahre 1922 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Im Winter des gleichen Jahres kam ich nach Deutschland, um die deutsche Sprache zu erlernen. Von Oktober 1924 bis August 1925 arbeitete ich an der Privaten Chemieschule von Dr. Vogtherr in Berlin.

Im Oktober 1925 immatrikulierte ich mich an der Universität Erlangen und widmete mich daselbst dem Studium der Chemie unter Geheimrat Professor Dr. M. Busch. Am 8. März 1927 legte ich das erste und am 31. Januar 1928 das zweite Verbandsexamen ab. Seit dieser Zeit war ich mit der Anfertigung der vorliegenden Arbeit beschäftigt und habe die Universität nicht mehr verlassen.

Ich besitze die chinesische Staatsangehörigkeit.